

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002201398 A**

(43) Date of publication of application: **19.07.02**

(51) Int. Cl

C09D 11/18

(21) Application number: **2000403103**

(71) Applicant: **MITSUBISHI PENCIL CO LTD**

(22) Date of filing: **28.12.00**

(72) Inventor: **ICHIKAWA HIDETOSHI**

(54) **OIL-BASED INK COMPOSITION FOR BALL-POINT PEN**

ink composition.

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink composition for a ball-point pen having the ball's surface hardly wettable when the ink is dried, easy in removing adhered materials of dried ink from the periphery of the ball, hardly generating blur of letters at the start of writing and enabling the pen to start writing smoothly, and an oil ball-point pen using the

SOLUTION: The ink composition for an oil ball-point pen prepared by compounding ink with a mixture of at least one or more kinds of phosphate esters having an acid value of 90-600 and at least one or more kinds selected from weak cationic components shown below. (a) An imidazoline-type activating agent. (b) A polyoxyethylene alkylamine. (c) A polyoxyethylene alkylamide. (d) An alkylalkanolamide.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-201398
(P2002-201398A)

(43) 公開日 平成14年7月19日 (2002.7.19)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 9 D 11/18

C 0 9 D 11/18

4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-403103(P2000-403103)

(22) 出願日 平成12年12月28日 (2000. 12. 28)

(71) 出願人 000005957

三菱鉛筆株式会社

東京都品川区東大井5丁目23番37号

(72) 発明者 市川 秀寿

東京都品川区東大井5丁目23番37号 三菱
鉛筆株式会社内

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ボールペン用油性インキ組成物

(57) 【要約】

【課題】 インキが乾燥したときなるべくボール表面を濡らしにくくし、ボール周囲にインキの乾燥凝着物をとれやすくし、書き出し時の筆記カスレを生じ難くし、滑らかに書き出せることを可能にしたボールペン用インキ組成物及びそれを用いた油性ボールペンを提供すること。

【解決手段】 酸価が90～600のリン酸エステルを少なくとも1種以上と下記群より選ばれる弱カチオン成分の中から少なくとも1種以上選り混合物としたものをインキ中に有することを特徴とした油性ボールペン用インキ組成物。

- a) イミダゾリン型活性剤
- b) ポリオキシエチレンアルキルアミン
- c) ポリオキシエチレンアルキルアミド
- d) アルキルアルカノールアミド

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸価が90～600のリン酸エステルを少なくとも1種以上と下記群より選ばれる弱カチオン成分の中から少なくとも1種以上選り混合物としたものをインキ中に有することを特徴としたボールペン用油性インキ組成物。

- a) イミダゾリン型活性剤
- b) ポリオキシエチレンアルキルアミン
- c) ポリオキシエチレンアルキルアミド
- d) アルキルアルカノールアミド

【請求項2】 前記ポリオキシエチレンアルキルアミン及びアミドは、ポリオキシエチレン付加モル数が2～50であり、アルキル基としては炭素数が10～30の酸あるいはアルコールから誘導されるアミン及びアミドであることを特徴とする請求項1記載のボールペン用油性インキ組成物。

【請求項3】 25℃での蒸気圧が0.001mmHg以上のアルコール、多価アルコール、グリコールエーテルから選ばれる溶剤を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載のボールペン用油性インキ組成物。

【請求項4】 少なくとも25℃での蒸気圧が0.01mmHg以上のアルコール、多価アルコール、グリコールエーテルから選ばれる溶剤を主溶剤として含むことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のボールペン用油性インキ組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ボールペン用油性インキとして好適に用いられ、書き出し時の筆記カスレを抑制し、筆跡の柔らかく滑らかな筆感及び筆記面に対する素早いインキの浸透、ペン先での乾燥性に優れたボールペン用油性インキ組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、油性ボールペンは、ボールチップ先端部のインキの溶剤が蒸発してインキが増粘した場合、書き出し時にインキが吐出し難くなって筆跡がカスレたりボールが十分回転する様になるまで十分濃い筆跡が得られないといった欠点が発生しやすかった。また、このカスレ現象は、環境条件による依存性も強く、低温及び高温下でたびたび発生し、不快なものとなっていた。また、揮発性の高い溶剤を使用するとこの様な問題は顕著になり大きな問題となる。

【0003】 この様な欠点を解決するために従来より種々の工夫が検討されてきた。例えば、特公昭61-52872号公報に記載されている発明では、特定の非イオン系界面活性剤を添加してインキの流動性を保持し、特公昭57-38629号公報には高沸点芳香族炭化水素を溶剤としインキが乾燥したり、吸湿して変質するのを低減することが開示され、特開平3-28279号公報ではリン酸エステルを添加してインキの流動性を保持す

ること、特開平6-247093号公報では不揮発性の溶剤を使用してインキが完全に乾ききるのを防ぐことが開示されている。

【0004】 特開平11-158421号公報には、塩基性染料とリン酸エステルとの塩を配合することによりペン先での染料の結晶化を抑制し、ペン先端部で乾燥固化し難くグリス状からペースト状を得ることなどでインキの流動性を保持するなどを施して滑らかに書き出し、それぞれ問題となるカスレ現象を改善することが開示されている。また、特開平11-21495号公報にも、酸性ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステルを所定のアルキルアルカノールアミンまたはモルホリンで中和することによって同様な効果を得ることが開示されている。しかし、ここで使用されているアミン物質は臭気が強く、反応性が高いことから溶剤、染料等の選択の自由度が狭くなる傾向にあった。

【0005】 また、従来の油性ボールペンに使用される様な蒸気圧が0.01mmHgより低い溶剤では問題になり難いが、本発明が向けられている蒸気圧が高い溶剤ではボール周囲にインク凝着物が固化してしまうと、ボールを動かす書き出しに対して非常に強い筆記荷重が必要となる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来の方法とは異なり、インキが乾燥したときなるべくボール表面を濡らしにくくし、ボール周囲にインキの乾燥凝着物をとれやすくし、書き出し時の筆記カスレを生じ難くし、滑らかに書き出せることを可能にしたボールペン用油性インキ組成物及びそれを用いた油性ボールペンを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記課題を達成するために、本発明におけるボールペン用油性インキ組成物は、以下に示す点の特徴とすることにより課題を解決できることを見だし、本発明を完成した。

(1) 酸価が90～600のリン酸エステルを少なくとも1種以上と下記群より選ばれる弱カチオン成分の中から少なくとも1種以上選り混合物としたものをインキ中に有することを特徴としたボールペン用油性インキ組成物。

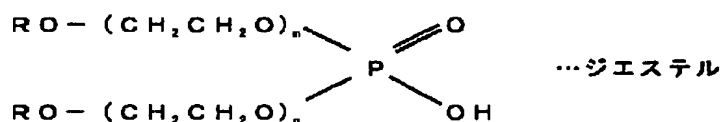
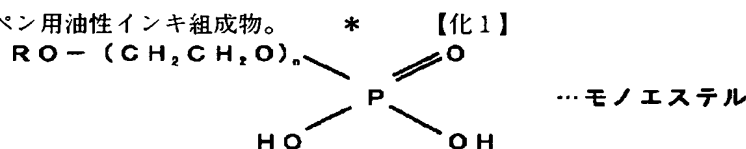
- 【0008】 a) イミダゾリン型活性剤
- b) ポリオキシエチレンアルキルアミン
- c) ポリオキシエチレンアルキルアミド
- d) アルキルアルカノールアミド

(2) 上記ポリオキシエチレンアルキルアミン及びアミドは、ポリオキシエチレン付加モル数が2～50であり、アルキル基としては炭素数が10～30の酸あるいはアルコールから誘導されるアミン及びアミドであることを特徴とする(1)のボールペン用油性インキ組成物。

(3) 25℃での蒸気圧が0.001mmHg以上のアルコール、多価アルコール、グリコールエーテルから選ばれる溶剤を少なくとも含むことを特徴とする(1)(2)のボールペン用油性インキ組成物。

(4) 少なくとも25℃での蒸気圧が0.01mmHg以上のアルコール、多価アルコール、グリコールエーテルから選ばれる溶剤を主溶剤として含むことを特徴とする

(1)～(3)のボールペン用油性インキ組成物。



n, m : 酸化エチレンの平均付加モル数 ($n, m \geq 0$ 、

好ましくは $10 \geq n, m \geq 0$)

R : それぞれ独立に炭素数3～30個、好ましくは10

～20個のアルキル基またはアルキルフェノール基

【0011】 リン酸エステル構造を形成し得るアルキル基に関しては、天然及び合成の高級アルコール等から得られるアルキル基を導入している。この様なリン酸エステルの中から使用する有機溶媒に溶解し、酸価(pH9.5)が90～600の範囲に入るリン酸エステルが最適である。具体的には、フォスファノールシリーズがあり、RE-410, LE-500, RE-610, LE-700, RM-410, LM-400, LF200, LF205, RP-710, LP-700, RS-410, LS-500, RD-510Y, RB-410, LB-400, RA-600, GB-520, RD-720, ML-200, ML-220等が東邦化学工業

* **【0009】**

【発明の実施の形態】 本発明に使用されるリン酸エステルは、通常、リン酸モノエステル、ジエステル及び微量のトリエステルからなるものであり、エステル構造も芳香族や脂肪族の2系統がある界面活性剤が主である。構造としては、下記一般式で示される。

【0010】

【化1】

(株)で製造されており、その他には第一工業製薬

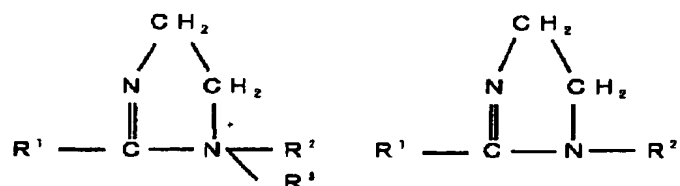
(株)ではプライサーフシリーズがあり、A212E, A210G, AL, A212C, A215C, A208B, A208S, A208F等が挙げられる。また、旭電化工業等でも同様のリン酸エステルがある。

【0012】 また、本発明に使用される弱カチオン成分としては、イミダゾリン型活性剤、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、アルキルアルコールアミドがあり、下記一般式で示される。

【0013】

【化2】

5
イミダゾリン型界面活性剤



R^1 : Hまたは炭素数1～30個、好ましくは10～20個

のアルキル基またはアルキルフェノール基

R^2 : 炭素数1～30個、好ましくは10～20個の

ヒドロキシルアルキル基

R^3 : CH_2COO^- /カルボキシラト基

【0014】以上の様な2種類のイミダゾリニウムベタイン型両性界面活性剤やイミダゾリン誘導体等がある。

(両性界面活性剤の様な物質の場合は、リン酸エステルのようなアニオン系界面活性剤と混合すると弱塩基の性質を発揮することがある。)

これらは具体的には、2-ラウリル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインとし

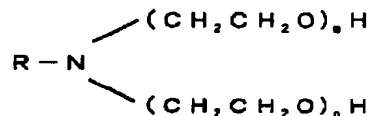
てアンヒトール20Y(花王製)、アルキルイミダゾリニウムベタインとし

ポリオキシエチレンアルキルアミン

*N4級化物としてソフノン(東邦化学製)、アルキルイミダゾリンとしてテクスノールIL55(日本乳化剤製)、イミダゾリン誘導体としてSURFRIC#512(伊藤製油製)やソフノンSSK-15, NC-75(東邦化学製)等が挙げられる。

【0015】

【化3】



R : Hまたは炭素数1～30個のアルキル基または

アルキルフェノール基

$n, m \geq 1$ 、好ましくは $n, m \geq 2$ 、より好ましくは

$n, m \geq 5$

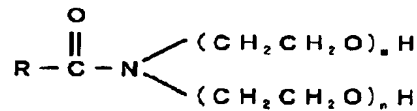
【0016】エチレンオキシド(EO)付加モル数が2より大きく、好ましくは、5より大きいことによりリン酸エステルとの混合物としてよりインキ中での溶存状態を安定に保つことができる。EO付加モル数の上限は50以下が好ましい。これらは具体的には、ポリオキシエチレンステアリルアミン(EO5モル付加物、EO10モル付加物、EO15モル付加物)としてTAMNS-5, TAMNS-10, TAMNS-15(日光ケミカルズ製)やナイミーンS-202、ナイミーンS-210、ナイミーンS-215、ナイミーンS-250(日

本油脂製)等があり、ポリオキシエチレンオレイルアミン(EO5モル付加物、EO15モル付加物)としてTAMNO-5, TAMNO-15(日光ケミカルズ製)やナイミーンO-202、ナイミーンO-205、ナイミーンO-215等がある。その他、ポリオキシエチレンアルキルアミン類としては、AMIET102, AMIET105, AMIET320(花王製)等が挙げられる。

【0017】

【化4】

ポリオキシエチレンアルキルアミド



R: Hまたは炭素数1~30個のアルキル基または
アルキルフェノール基

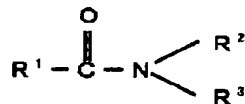
n, m ≥ 1、好ましくはn, m ≥ 2、より好ましくは
n, m ≥ 4

【0018】これらは具体的には、ポリオキシエチレンステアリン酸アミド（EO4モル付加物、EO15モル付加物）としてTAMDS-4、TAMDS-15（日光ケミカルズ製）やポリオキシエチレンオレイル酸アミド（EO5モル付加物としてTAMDO-5（日光ケミカルズ製）やナイミッドMO-202、ナイミッドMO-204、ナイミッドMO-205、ナイミッドMO-*
アルキルアルコールアミド

*206、ナイミッドMO-207、ナイミッドMO-209、ポリオキシエチレンラウリン酸アミドとしてナイミッドL-203、ナイミッドL-206（日本油脂製）やポリオキシエチレンリシノレイン酸アミドとしてナイミッドR-207（日本油脂製）等がある。

【0019】

【化5】



R¹: 炭素数1~30個、好ましくは10~20個の
アルキル基またはアルキルフェノール基

R²: Hまたは炭素数1~30個、好ましくは10~20個
のアルキル基またはヒドロキシアルキル基

R³: Hまたは炭素数1~30個、好ましくは10~20個
のアルキル基またはヒドロキシアルキル基

【0020】これらは具体的には、ヤシ油脂脂肪酸ジエタノールアミドとしてアミノンPK-O2S（花王製）、ラウリン酸ジエタノールアミドとしてアミノンL-O2（花王製）やスタホームDL（日本油脂製）、ステアリン酸ジエタノールアミドとしてスタホームD、ステアリン酸モノエタノールアミドとしてスタホームT、イソステアリン酸ジエタノールアミドとしてスタホームDIS、オレイン酸ジエタノールアミドとしてスタホームDO、DOS、ミリスチン酸ジエタノールアミドとしてスタホームDM、牛脂脂肪酸ジエタノールアミドとしてスタホームDT、硬化牛脂脂肪酸ジエタノールアミドとしてスタホームDT、パルミチン酸エタノールアミド（日本油脂製）等が挙げられる。

【0021】また、アミド系としてはこれらの他にポリオキシエチレンアルキルアミドとアルコールアミドを組み合わせたポリオキシエチレンヤシ油脂脂肪酸ジエタノールアミドとしてナイミッドF-203、F-215
（日本油脂製）やポリオキシエチレンヤシ油脂脂肪酸モノ

エタノールアミドとしてナイミッドMF-203、F-206、F-210、MF-210等もある。

【0022】これらのアルキル基は混合物であるため、ここでは主なアルキル基の範囲となる。これ以外に効果は低い、脂肪酸から誘導される1級及び2級アミンや高級アルコールから誘導される様な3級アミン等の脂肪アミン系物質等も挙げられる。リン酸エステル量の配合量としては、0.1~15.0重量%で好ましくは0.3~10.0重量%で、更に好ましくは0.5~7.0重量%である。

【0023】また、弱カチオン成分の配合量としては、悪影響の無い範囲で混合することができるが、アミン価を持つものについては下式を使用して中和することも可能となる。

$$\text{アミン成分量 (g/kg)} = (\text{AV} \times \text{M}) / (56.11 \times \text{W})$$

AV: リン酸エステルの酸価

M: 使用アミン成分の分子量

W：使用アミン成分の価数

そのため、使用に応じて添加量を調整できる。適切な配合量としては、0.1～15.0重量%で好ましくは0.3～10.0重量%で、更に好ましくは0.5～7.0重量%である。

【0024】このように油性ボールペンのインキ組成物に酸価が90～600のリン酸エステルと特定の弱カチオン成分とを配合することにより、リン酸エステルがその界面活性によりボール表面とインキ溶剤や染料などの両方と親和性を有すると共に有機基にもとづく潤滑性も有するので、ペン先における乾燥固화를防止する作用が得られる。しかし、リン酸エステルは界面活性が強いいため、溶剤の種類によっては、乾燥固化物を硬くする傾向がある。この傾向は湿度が非常に関係し、高湿度下ほど初期的な書き出し時のカスレがひどくなる。おそらく吸湿することによりその乾燥固化物内での水分の挙動が固化物の結合や金属との接着作用などをより強固にしていると考えられる。

【0025】そこで、水分を吸湿しても、アニオン性であるリン酸エステルの結合力を緩和できるカチオンの挙動をする物質を配合すれば、乾燥固化物の結合力を緩和できると考えられる。しかし、カチオンの挙動をとる物質といっても油性ボールペンインキ組成物中で使用される染料や顔料分散体などはアミンに非常に影響されてしまうという問題がある。特に染料については塩基性成分と酸性成分より造塩された染料を用いることが多いため顕著である。

【0026】従って、弱カチオン成分を用いることにより、乾燥固化物の硬さを緩和し、かつインキ全体の安定性等にも好適である。また、本発明の特定の弱カチオン成分以外の弱カチオン成分や、強いカチオン成分は、染料以外の原材料の溶解性にも影響が大きい問題があるので避けるべきである。こうして、本発明によれば、リン酸エステルと特定の弱カチオン成分を配合することにより、書き出し時のカスレを良好にすることができると考えられる。また、インキ組成物の溶剤として揮発性の高い溶剤を用いる場合には特に乾燥固化物が硬くなる傾向があるので、本発明の弱カチオン成分の添加がより有効である。

【0027】本発明の組成物に用いられる溶剤としては、アルコール、多価アルコール、グリコールエーテルから選ばれる溶剤が好ましい。具体的にアルコール類としては、炭素数が2以上の脂肪族アルコールであり、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、イソアミルアルコール、sec-アミルアルコール、3-ペンタノール、tert-アミルアルコール、n-ヘキサノール、メチルアミルアルコール、2-エチルブタノール、n-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、n-オクタノール、

ル、2-オクタノール、2-エチルヘキサノール、3,5,5-トリメチルヘキサノール、ノナノール、n-デカノール、ウンデカノール、トリメチルノニルアルコール、テトラデカノール、ヘプタデカノール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコールやその他多種の高級アルコール等が挙げられる。

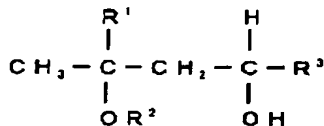
【0028】また、多価アルコールとしてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、3-メチルー1,3-ブタンジオール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ヘキシレングリコール、オクチレングリコール等の分子内に2個以上の炭素、2個以上の水酸基を有する多価アルコールが挙げられる。

【0029】グリコールエーテルとしては、メチルイソプロピルエーテル、エチルエーテル、エチルプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、3-メチルー3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-1-ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、プロピレングリコールターシャリーブチルエーテルジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。

【0030】以上挙げた溶剤の中で特に好ましいのは、炭素数2～7のグリコールエーテルが特に効果が解り易い。また、安全性及び経口毒性等の点から好ましくはエチレングリコール誘導体等以外の有機溶剤を使用した方が好ましい。前述の如く、本発明は特に揮発性の高い溶剤を用いる場合に有効であり、その揮発性としては25℃の蒸気圧で0.001mmHg以上、特に0.01mmHg以上である。

【0031】また、本発明は、本出願人が先に開示した下記の溶剤を用いるインキ組成物において用いることが特に有効である。

(1) 化学構造式 $C_n H_{2n+1} O C_3 H_6 O H$ (式中、 n は1~3の整数である) を持つ溶剤を主溶剤とし、その主溶剤より低い蒸気圧を持ち粘度1~50mPa・sの補助溶剤を含み、更に主溶剤あるいは補助溶剤の少なくとも一方に可溶な樹脂を含み、インキ粘度が25℃で80*



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立してHまたは CH_3 である。)

【0034】を持つ溶剤を1種あるいは2種以上含み、更にこれら混合溶剤に可溶な樹脂を含み、そのインキ粘度が25℃で800~6000mPa・sであることを特徴とするボールペン用油性インキ組成物(特願2000※

*0~10, 000mPa・sであることを特徴とするボールペン用油性インキ組成物(特願平11-340002号)。

【0032】(2) 主溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルと下記化学構造式

【0033】

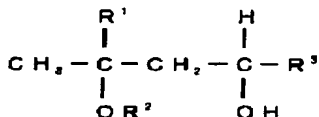
【化6】

※-105414号)。

(3) 主溶剤として下記化学構造式

【0035】

【化7】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立してHまたは CH_3 である。)

【0036】を持つ溶剤を1種あるいは2種以上を含み、更にこれら混合溶剤に可溶な樹脂を含み、そのインキ粘度が25℃で700~8000mPa・sであることを特徴とするボールペン用油性インキ組成物(特願2000-232004号)。また、以上に挙げた溶剤の他にリン酸エステルとイミダゾリン型活性剤あるいはポリ

【0037】それらの例として、多価アルコール類誘導体があり、ソルビタン脂肪酸系、ポリグリセリン高級脂肪酸系、ショ糖脂肪酸系、プロピレングリコール脂肪酸系等の誘導体も挙げられる。エステル類の溶剤としては例えば、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸イソアミル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソアミル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸イソアミル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、イソ酪酸メチル、イソ酪酸エチル、イソ酪酸プロピル、吉草酸メチル、吉草酸エチル、吉草酸プロピル、イソ吉草酸メチル、イソ吉草酸エチル、イソ吉草酸プロピル、トリメチ

ル酢酸メチル、トリメチル酢酸エチル、トリメチル酢酸プロピル、カブロン酸メチル、カブロン酸エチル、カブロン酸プロピル、カプリル酸メチル、カプリル酸エチル、カプリル酸プロピル、ラウリン酸メチル、ラウリン酸エチル、オレイン酸メチル、オレイン酸エチル、カプリル酸トリグリセライド、クエン酸トリブチルアセテート、オキシステアリン酸オクチル、プロピレングリコールモノリシノレート、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート等様々なエステルが挙げられる。

【0038】また、分子内に水酸基を持たない溶剤ジエーテルやジエステルは具体的には、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。

【0039】本発明のボールペン用油性インキ組成物に使用される樹脂としては、ケトン樹脂、スチレン樹脂、スチレン-アクリル樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジンフェノール樹脂、アルキルフェノール樹脂、フェノール系樹脂、スチレンマレイン酸樹脂、ロジン系樹脂、アクリル系樹脂、尿素アルデヒド系樹脂、マレイン酸系樹脂、シクロヘキサノン系樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン等に代表される樹脂がある。

【0040】これらの樹脂の配合量としては、1～30重量%がよく、より好ましくは1～20%である。その配合量が1%未満であると粘度調整やペン先での摩擦が困難となり、30%超だと樹脂以外の原材料が配合できなくなったり、書き味に悪影響を及ぼすことになる。本発明のインキ組成物の色材に顔料を使用した場合、用いる分散剤としては上記に挙げたような樹脂の中から顔料を分散できるものを選択して使用することができ、活性剤やオリゴマーでも目的にあえばどのようなものでも種類を問わない。具体的な分散剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリビニルエーテル、スチレン-マレイン酸共重合体、ケトン樹脂、ヒドロキシエチルセルロースやその誘導体、スチレン-アクリル酸共重合体等の合成樹脂やP O・E O付加物やポリエステルのアミン系オリゴマー等が挙げることができる。

【0041】本発明のボールペン用油性インキに用いる着色剤としては染料及び顔料が使用できる。染料としては、通常の染料インキ組成物に用いられる直接染料、酸性染料、塩基性染料、媒染・酸性媒染染料、酒精溶性染料、アゾイック染料、硫化・硫化建染染料、建染染料、分散染料、油溶染料、食用染料、金属錯塩染料等や通常の顔料インキ組成物に用いられる無機および有機顔料の中から任意のものを使用することができる。その配合量は、組成物全量当たり1～50重量%の範囲で選ばれる。

【0042】また、顔料としては、用いる有機溶剤に溶解し難く分散後の平均粒径が30nm～700nmとなるものが好ましい。顔料の配合量は、インキ組成物全量に対し、0.5～25重量%、好ましくは0.5～20%までの範囲で必要に応じて配合することができる。使用できる顔料は、単独又は2種以上の混合で使用することができる。また、必要に応じて無機顔料を用いた分散体や染料等も分散安定性に悪影響を与えない程度で添加することができる。更に、スチレン、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタアクリル酸、メタアクリル酸エステル、アクリルニトリル、オレフィン系モノマーを重合して得られる樹脂エマルジョンや、インキ中では膨潤して不定形となる中空樹脂エマルジョン、または、これらのエマルジョン自身を着色剤で染着して得られる染着樹脂粒子からなる有機多色顔料等が挙げられる。

【0043】本発明に使用する色材が顔料である場合は、顔料分散インキ組成物を製造するには、従来から公知の種々の方法が採用できる。例えば、上記各成分を配合し、ディゾルバー等の攪拌機により混合攪拌することによって、また、ボールミルやロールミル、ビーズミル、サンドミル、ピンミル等によって混合粉碎した後に、遠心分離や濾過によって顔料の粗大粒子、及び未溶解物、混入固形物を取り除くことによって容易に得るこ

〔リン酸エステルと弱カチオン成分の混合溶液〕

とができる。

【0044】更に、本発明では必要に応じて、インキに悪影響を及ぼさず相溶することができる防錆剤、防黴剤、界面活性剤、潤滑剤及び湿潤剤等を配合することができる。特に脂肪酸などは、潤滑剤として好適に使用できる。また、乾燥抑制用添加剤として製品特性上、悪影響を及ぼさない範囲で主溶剤に相溶する不揮発性溶剤等も配合することができる。

【0045】本発明のインキ組成物をボールペンに用いる場合には、インキ追従体をボールペン後端部に付与することが好ましい。使用する溶剤は揮発性があるので、揮発防止、吸湿性防止、インキ漏れ防止としてインキ追従体を添加するものである。インキ追従体としては、インキに使用する溶剤に対して低透過性、低拡散性が必要であり、そのベースとしては不揮発性や難揮発性の流動体、具体的には、ポリブテンや流動パラフィン等、揮発性の高い溶剤と基本的に相溶性を有さない非シリコン系の油脂類を使用することができる。これらの物質の粘度が低い場合、増粘剤やゲル化剤を用いるとよい。具体的には、金属セッケン類、ベントナイト類、脂肪酸アミド類、水添ヒマシ油類、酸化チタンやシリカやアルミナ等を含む金属微粒子類、セルロース類、エラストマー類等が挙げられる。

【0046】本発明のインキ組成物をボールペンに用いる場合には、通常使用される金属ボールでも使用は可能であるが、セラミックス製のボールを使用するとより初期的な書き出し時のカスレ現象を抑制できる。また、セラミックスボールの様に表面粗さが小さくインキの濡れをコントロールできる様なボールが望ましい。この仕様であれば金属でもかまわないが、現在、流通しているボールとしてはセラミックスボールが好ましい。

【0047】セラミックスボールがインキ書き出し時のカスレ現象に効果がある理由としては、チップ先端部のボールとカシメ部の周辺部に凝着し得るインキの乾燥固化物がセラミックスボールの場合、ボールの表面状態としてインキをはじく性質が強く、これらの乾燥固化物が生じ難いことが考えられる。このことより、揮発性の高い溶剤を使用するインキに対してボールとカシメ部の周辺部に生じる乾燥固化物をなるべく少なくすることが特に可能になる。

【0048】

【実施例】以下実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、この実施例によって限定されるものではない。インキの調製としては、まず、リン酸エステルと弱カチオン成分の混合溶液を調製し、5～20重量%の範囲で使用する。それに予め用意しておいた書出時カスレ評価用インキ高濃度液を95～80重量%を混合及び攪拌し、インキとする。

15

16

1) リン酸エステル：LB-400	40%
弱カチオン成分：ポリオキシエチレンヤシ油アルキルアミン	20%
3-メトキシブタノール	40%
2) リン酸エステル：プライフサーフA208B	40%
弱カチオン成分：ポリオキシエチレン(5)オレイルアミン	30%
3-メトキシブタノール	30%
3) リン酸エステル：プライフサーフA208S	40%
弱カチオン成分：ポリオキシエチレンアルキルアミン	30%
3-メトキシブタノール	30%
4) リン酸エステル：LS-500	40%
弱カチオン成分：ラウリルヒドロキシエチルイミダゾリン	40%
3-メトキシブタノール	20%
5) リン酸エステル：ML-200	40%
弱カチオン成分：ポリオキシエチレン(15)オレイルアミン	35%
3-メトキシブタノール	25%
6) リン酸エステル：ML-220	40%
弱カチオン成分：ポリオキシエチレン(5)オレイン酸アミド	30%
3-メトキシブタノール	30%
7) リン酸エステル：ML-220	40%
弱カチオン成分：アルキルアルカノールアミドアミノール	
L-02(花王製)	30%
3-メトキシブタノール	30%
8) リン酸エステル：LB-400	40%
3-メトキシブタノール	60%
9) リン酸エステル：プライフサーフA208S	40%
3-メトキシブタノール	60%
10) 弱カチオン成分：ラウリルヒドロキシエチルイミダゾリン	40%
3-メトキシブタノール	60%
11) リン酸エステル：プライフサーフA217E(酸価45~58)	40%
弱カチオン成分：ポリオキシエチレンヤシ油アルキルアミン	20%
3-メトキシブタノール	40%
12) リン酸エステル：プライフサーフA208B	40%
アミン系化合物：トリエタノールアミン	30%
3-メトキシブタノール	30%

〔書出時カスレ評価用インキ高濃度液の調整〕

(評価用インキ高濃度液-1)

スピロンブラックGMHスペシャル	〔保土ヶ谷化学工業製〕	5%
バリファーストバイオレット#1702	〔オリエント化学工業製〕	20%
ポリビニルブチラール BM-1	〔積水化学製〕	5%
YP90L	〔ヤスハラケミカル製〕	10%
3-メトキシブタノール		35%
3-メトキシ-3-メチルブタノール		25%

(評価用インキ高濃度液-2)

バリファーストバイオレット#1702	〔オリエント化学工業製〕	25%
ポリビニルブチラール BM-1	〔積水化学製〕	6%
ハイラック110H	〔日立化成製〕	3%
3-メトキシブタノール		36%
3-メトキシ-3-メチルブタノール		30%

(実施例1~14)、(比較例1~10)は以下の通り 【0049】

である。

50 【表1】

実施例	1	2	3	4	5	6	7
評価用インキ 高濃度液-1	90%	90%	85%	85%	95%	95%	95%
リン酸エステル と弱カチオン 成分の混合溶液	1 10%	2 10%	3 15%	4 15%	5 5%	6 5%	7 5%

実施例	8	9	10	11	12	13	14
評価用インキ 高濃度液-2	90%	90%	85%	85%	95%	95%	95%
リン酸エステル と弱カチオン 成分の混合溶液	1 10%	2 10%	3 15%	4 15%	5 5%	6 5%	7 5%

比較例	1	2	3	4	5		
評価用インキ 高濃度液-1	90%	90%	85%	95%	85%		
リン酸エステル と弱カチオン 成分の混合溶液	8 10%	9 10%	10 15%	11 5%	12 15%		

比較例	6	7	8	9	10		
評価用インキ 高濃度液-2	90%	90%	85%	95%	85%		
リン酸エステル と弱カチオン 成分の混合溶液	8 10%	9 10%	10 15%	11 5%	12 15%		

【0050】以上の様に実施例や比較例で得られたインキを充填し、下記評価テストを行った。試験に用いたボールペンは、内径1.60mmのポリプロピレンチューブ、ステンレスチップ（ボールは超硬合金で、直径1.0mmである）を有するものである。また、充填した後、25℃65%条件下にて30分後に下記評価を行う。

【0051】1) 書出時カスレ評価（官能評価）：「三菱」という文字を書き、文字のカスレ度合いで判定。ほとんどカスレないもの（「三」の1あるいは2番目の線以降書ける）；◎

僅かにカスレるもの（「三」の2番目の線が多少かすれ*

測定値≤10mm：◎

10mm<測定値≤50mm：○

50<測定値≤100mm：△

100<測定値：×

（評価結果）

【0053】

*るが、それ以降かすれない）；○

30 少し多いもの（「菱」以降かすれない）；△

非常に多いもの（「菱」が最後まで書けない）；×とした。

【0052】2) 書出時カスレ評価（機械評価）：25℃65%条件下にてペンを60°にセットし、200gの荷重をかけ、接触する紙を2m/minの速度で動かし、その筆記描線を観察。その時、始点から書出始めた描線の距離を測定する。ペンは5本用意し、その平均値にて測定値とした。

【表2】

書出時カスレ 評価	実 施 例													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1). 官能評価	○	◎	○	○	◎	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎
2). 機械評価	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎

書出時カスレ 評価	比 較 例													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10				
1). 官能評価	△	×	×	×	×	△	×	×	△	×				
2). 機械評価	×	×	×	×	×	△	×	×	×	×				

【0054】以上の結果から明らかなように本発明の範囲となる実施例1～14のインキ組成物は、本発明の範囲外となる比較例1～10のインキ組成物に比べて書出時のかすれに対して非常に優れていることが判明した。

【0055】

【発明の効果】本発明によれば、従来の方法とは異な

り、インキが乾燥したときなるべくボール表面を濡らしにくくし、ボール周囲に生じるインキの乾燥凝着物をとれやすくし、書き出し時の筆記カスレを生じ難くし、滑らかに書き出せることを可能にしたボールペン用油性インキ組成物が提供される。

20

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J039 AB07 AB08 AD03 AD07 AD10
AD14 AD23 AE01 AE02 AE07
AE12 BC02 BC07 BC13 BC20
BC33 BC36 BC51 BC56 BC73
BC75 BC77 BE01 BE02 BE12
BE15 BE22 CA04 EA01 EA44
GA27